

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-19206

(P2005-19206A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

HO 1 M 10/40

HO 1 M 10/40

Z

5HO29

HO 1 M 4/02

HO 1 M 10/40

A

5HO50

HO 1 M 4/58

HO 1 M 4/02

C

HO 1 M 4/02

D

HO 1 M 4/58

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-182449 (P2003-182449)

(22) 出願日 平成15年6月26日 (2003.6.26)

(71) 出願人 000003067

T D K 株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100092657

弁理士 寺崎 史朗

(74) 代理人 100129296

弁理士 青木 博昭

(72) 発明者 直井 克夫

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 テ

ィーディークエイ株式会社内

(72) 発明者 丸山 哲

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 テ

ィーディークエイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 アルミ箔等の金属ラミネートフィルムを外装材料として用いたリチウム二次電池において、電池内部からのガス発生に起因する膨れを抑制することの可能なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 金属ラミネートフィルム外装体を有するリチウム二次電池であって、 α = 正極と負極の単位面積あたりの活物質質量比とし、 $C1 = 1$ gあたりの負極充電容量 (Ah/g) とし、 $\beta = \alpha / C1$ としたとき、 $5.8 \leq \beta \leq 6.8$ である構成のリチウム二次電池とした。

【選択図】 なし

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属ラミネートフィルム外装体を有するリチウム二次電池であって、

α = 正極と負極の単位面積あたりの活物質質量比とし、

$C1 = 1\text{ g}$ あたりの負極充電容量 ($\text{A}\cdot\text{h}/\text{g}$) とし、

$\beta = \alpha / C1$ としたとき、

5. $8 \leq \beta \leq 6.8$

であるリチウム二次電池。

【請求項2】

前記 α が 2.0 ~ 2.4 である請求項1のリチウム二次電池。

【請求項3】

前記正極の電極活物質が

(式) $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_w$

(上記式中、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、 $0 \leq y+z \leq 1$ 、 $1 \leq w \leq 2$)

で表される金属酸化物である請求項1または2のリチウム二次電池。

【請求項4】

電解液として環状のカーボネート化合物を含有する請求項1～3のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項5】

前記金属酸化物は、岩塩型結晶構造を有する請求項3のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関し、特に電極を最適化したリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の携帯機器の目覚ましい発展により、携帯機器電源として使用される電池、とりわけリチウムイオン二次電池の需要が急速に高まってきている。さらに携帯機器の機能の増加に伴い、高エネルギー化と、それに伴う電池特性の改善、安全性の向上が技術開発の目標となっている。

【0003】

その方策として、電解質を固体化する試みがあるが、電池特性上の根本的な技術課題、例えば室温で使用できないといった点があり、実用化に到っていない。そのため近年、液系の欠点を改良しつつ液系の電池に近い特性が得られる、ゲル化電解質を用いた電池の開発に中心が移ってきている。このゲル化した電池の場合、液系電池に比べ室温で遊離した電解液が存在しないことから、安全性に対しても効果が得られている。

【0004】

したがって、現在リチウムイオン系の電池としては、以下の3種類に分類される。

(1) 電解液を用いた液系電池

(2) 電解液と高分子ポリマーとによるゲル化した固体状電解質を用いる固体電解質電池

(3) 無機材料、有機材料の固体内のリチウムイオン伝導を用いた電解質を用いた固体電解質電池

【0005】

ここで(2)に相当するゲル化電解質を用いた電池は、上述したように安全性の面で寄与できている。しかしながら、従来のリチウムイオン電池と更なる差別化を図るために、軽量化、薄型化が同時に試みられている。特に、従来は安全性の点から金属缶を外装体に用いていたが、安全性の向上に伴い内面に熱融着性樹脂を用いたアルミラミネートフィルムを用いた外装体が使用されてきている。これにより、さらなる軽量化、薄型化が可能にな

(3)

った。

【0006】

このような薄型電池が要求される背景としては、電池の高容量化、高エネルギー密度化がある。高容量化を行う際には当然のことながら、内部に挿入される電池の体積をできる限り大きくする必要がある。しかしながら、従来のアルミ等金属ケースを用いた電池と異なり、アルミラミネートフィルムを用いた電池では、アルミラミネートフィルム特有の新たな問題が生じてきた。

【0007】

(1) アルミラミネートフィルム外装体のシール強度に基づく電池特性への影響。この場合、アルミラミネートフィルムのシール性に起因する外部からの水分の影響が理由として推定される。

(2) アルミラミネートフィルム全体の機械強度に由来する電池特性への影響。(3) 電池作製後の膨れ。

【0008】

上記の問題については、一部解決されつつあるものもある。しかし、外装体にアルミラミネートフィルム等の薄型材料を用いているため、従来の電池に比べて膨れの影響が顕著に観察されるケースが多く、膨れに関しては未だ有効な対応策がないのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アルミ箔等の金属ラミネートフィルムを外装材料として用いたリチウム二次電池において、電池内部からのガス発生に起因する膨れを抑制することの可能なリチウム二次電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち上記目的は、以下の本発明の構成により達成される。

(1) 金属ラミネートフィルム外装体を有するリチウム二次電池であって、

α = 正極と負極の単位面積あたりの活物質質量比とし、

$C1 = 1 \text{ g}$ あたりの負極充電容量 (Ah/g) とし、

$\beta = \alpha / C1$ としたとき、

$5.8 \leq \beta \leq 6.8$

であるリチウム二次電池。

(2) 前記 α が $2.0 \sim 2.4$ である上記 (1) のリチウム二次電池。

(3) 前記正極の電極活物質が

(式) $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_w$

(上記式中、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、 $0 \leq y+z \leq 1$ 、 $1 \leq w \leq 2$)

で表される金属酸化物である上記 (1) または (2) のリチウム二次電池。

(4) 電解液として環状のカーボネート化合物を含有する上記 (1) ~ (3) のいずれかのリチウム二次電池。

(5) 前記金属酸化物は、岩塩型結晶構造を有する上記 (3) のリチウム二次電池。

【0011】

【作用】

リチウム二次電池において、膨れの発生する場合は、

(1) サイクル試験中

(2) 高温保存試験中 (60°C 、 90°C 等)

(3) 高温加湿試験

において、特に観察される。

【0012】

本発明者らは、このような膨れが少なくなるような対策について検討を進めた結果、膨れを効果的に抑制する手法を見出した。

(4)

【0013】

この手法は、電池を構成する正極材料と負極材料の単位面積あたりの活物質質量比を、負極1g当たりの充電容量で除した値を、所定の範囲に設定することで実現した。詳細な理由については明らかではないが、ガス発生は、正極負極における何らかの酸化反応還元反応に基づいているため、上述したように活物質質量比を所定の範囲に設定することにより、内部に存在する水分との相互作用も抑制でき全体として、膨れを抑制できたものと考えられる。

【0014】

なお、本発明における膨れとは、電池の厚さ方向の厚み増加量として捕らえることができるものをいう。この場合、本発明で問題とする膨れ量としては、電池厚みの0.1～300%、特に1～100%程度のものである。膨れがこれ以下では特に問題とはならず、上記範囲を超えた場合外装体が破裂する危険が極度に増加する。

【0015】

これは、主にアルミラミネートフィルムを用いた外装体に用いた電池における問題である。しかし、現実的にはアルミの金属ケースを用いた液体系電池においても高容量化に伴い金属材料の薄厚化が要請されており、実際には、このような場合金属製と云えど同様な問題が発生しており、本発明は必ずしもアルミ箔を用いた電池に限定されるものではなく、薄型電池に共通して発生する問題に対処するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明のリチウム二次電池は、金属ラミネートフィルム外装体を有するリチウム二次電池であって、

α ＝正極と負極の単位面積あたりの活物質質量比とし、

$C1$ ＝1gあたりの負極充電容量(Ah/g)とし、

$\beta = \alpha / C1$ としたとき、

$5.8 \leq \beta \leq 6.8$

としたものである。

【0017】

このように、正極と負極の単位面積あたりの活物質質量比 α を、1gあたりの負極充電容量 $C1$ (Ah/g)に対する割合に換算した β を、所定の値に調整することにより、ガスの発生に伴う外装体の負荷を効果的に抑制することができる。

【0018】

ここで、

α ＝単位面積あたりの正極活物質質量／単位面積あたりの負極活物質質量

$C1$ ＝負極1g当たりの充電容量(Ah/g)

$\beta = \alpha / C1$

として β を求める。そして β の値を

$5.8 \leq \beta \leq 6.8$

好ましくは

$6.0 \leq \beta \leq 6.8$

特に

$6.3 \leq \beta \leq 6.8$

とする。

【0019】

ここ、 $C1$ ：負極1g当たりの充電容量(Ah/g)とは、金属リチウム電位を0Vとして0V～3Vまでの初回充電容量(Ah)を負極活物質質量(g)で除した値である。

【0020】

正負極の充電電位により、電解液との酸化還元反応によるガス発生は影響を受ける。電池として極間電位を制御することは容易であるが、各々を個別には制御できない。そこで、活物質を調整することにより各極の電位を制御する。つまり、 α ：(単位面積あたりの正

(5)

極活物質質量／単位面積あたりの負極活物質質量)を、 $C1$:(負極1g当たりの充電容量)で除して、 $C1$ に対する比を規定したのである。

【0021】

β が上記範囲より大きくなると、リチウムデンドライトと称する結晶が析出してくる。一方、 β が上記範囲より小さいと、ガスの抑制効果が低下し、膨れが発生してくる。

【0022】

活物質としては、負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金あるいは酸化物材料のような負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料のような正極活物質を用いることが好ましい。

【0023】

炭素材料では、例えば天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズカーボンファイバー(MCF)、コークス類、ガラス状炭素、有機高分子化合物焼成体などが挙げられる。また、リチウム合金ではLi-Al, Li-Si, Li-Sn等が挙げられる。酸化物としては、 Nb_2O_5 、SnO等が挙げられる。これらは通常粉末として用いられる。

【0024】

これらのなかでも特に、格子面(002)面間の面間隔が0.335~0.380nmの人造黒鉛が好ましい。なお、(002)面間の面間隔はX線回折により算出することができる。

【0025】

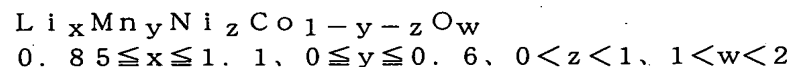
これらを粉末で用いる場合、その平均粒子径は1~30 μm 、特に5~25 μm であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき(個体差)が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまう。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛等の負極活物質と集電体との接触や負極活物質同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【0026】

リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 LiV_2O_4 などが挙げられる。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は1~40 μm 程度であることが好ましい。

【0027】

本発明では、さらに正極活物質材料として



で表される複合酸化物を用いることが好ましい。このような正極活物質を用いることで、さらに膨れの少ない電池を得ることができる。

【0028】

実用的な組成範囲として特にマンガンが0.5以下、ニッケルが0.2以上0.8以下のときに、活物質の性能が発現できる。ニッケルがこの範囲を逸脱すると、効果は認められるが実用に供さない。一方、ニッケルの量が少なくなると活物質の容量が低減し、電池特性に影響するので実用的であるとは云えない。

【0029】

また、この複合酸化物は、高温保存特性に優れている。その理由としては、高温保存後の容量回復特性が劣化する原因の一つに、高温保存時において正極活物質材料が電解液に溶出することが考えられる。そして、上記金属酸化物材料が、従来用いられてきた材料、例えばコバルト酸リチウム、リチウムマンガンスピネル、ニッケル酸リチウム等の各化合物に比べて、溶出が抑えられたためと考えられる。

【0030】

また、満充電時の熱的安定性を示差走査熱分析計(DSC)で測定すると、本発明の金属

(6)

酸化物は他の化合物に比べて発熱温度が高い。すなわち熱的に安定であることが高温保存後の容量回復特性と関係しているものと思われる。さらに、溶出反応を支配する要因として、電解液溶媒が関係していることも明らかである。

【0031】

正極活物質の結晶構造が岩塩型になること、また電池容量の低下や安全性の低下といった問題が生じないことからMn, Ni, Coの組成は、上記式において、

$$0.85 \leq x \leq 1.1,$$

$$0 \leq y \leq 0.6, \text{好ましくは } 0 \leq y \leq 0.5,$$

$$0 \leq z \leq 1.0, \text{好ましくは } 0.2 < z < 0.8,$$

$$0 \leq y + z \leq 1,$$

$$1 \leq w \leq 2,$$

である。

【0032】

この複合金属酸化物は、岩塩型(NaCl型)の結晶構造をとる。このため、従来知られているような、スピネルマンガン等の複合酸化物系化合物とは、結晶構造の面においても異なっている。そして、このような岩塩型構造となることにより、高温保存後の容量回復特性が飛躍的に向上し、安全性も向上する。因みに、上記組成を外れると、結晶構造がスピネル型を含むものとなり、特に電池容量の面から本発明の効果を得ることが困難となってくる。

【0033】

この酸化物の粉末の平均粒子径は好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度である。粒径が小さすぎると電極の加工性が悪くなり、電極の安定性が悪くなるなどといった問題が生じ、逆に大きすぎると粒子内へのイオン拡散に時間がかかり、均一な充放電が妨げられ、レート特性が悪化する等といった問題が生じてくる。

【0034】

上記複合酸化物は、例えば以下の手順により合成される。

【0035】

硫酸マンガン、硫酸ニッケル、硫酸コバルトを所定の比に純水に溶解し、これを、重炭酸アンモニウム、濃アンモニア水および純水からなる混合溶液に攪拌、溶解し、乾燥させることでマンガン・ニッケル・コバルト複合炭酸塩を得ることができる。この複合炭酸塩を水酸化リチウムと大気中 800°C にて反応させることで本発明の複合酸化物を合成することができる。

【0036】

本発明では、各電極の単位面積につき、これら活物質の総計質量を求め、 $\alpha = \text{単位面積あたりの正極活物質質量} / \text{単位面積あたりの負極活物質質量}$ とする。

【0037】

β の値を上記範囲に調整するには、単位面積あたりの正極活物質質量を調整してもよいし、単位面積あたりの負極活物質質量を調整してもよい。特に、正極活物質を調整すると電池の容量変化が大きいので負極を調整すると良い。

【0038】

この場合、好ましい α の値としては、 $2.0 \sim 2.4$ である。

【0039】

また、負極 1g 当たりの充電容量(Ah/g) C_1 は、主に充電容量により変動する。このため、充電電位を調整することで C_1 を調整してもよい。

【0040】

この場合、好ましい C_1 の値としては、 $0.30 \sim 0.37 (\text{Ah/g})$ 、特に $0.33 \sim 0.35 (\text{Ah/g})$ である。

【0041】

また、本発明では正極、負極活物質の比表面積が予定の範囲に調整されていることが望ま

(7)

しい。具体的には

正極活物質のBET比表面積は $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、特に $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、
負極活物質のBET比表面積は $4\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、特に $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満
である。これらの活物質の比表面積も、間接的に膨れに影響を与える。

【0042】

本発明のリチウム二次電池は、例えば、アルミニウム箔や銅箔等の金属箔等で構成される正負両極の電極と、セパレータ、高分子固体電解質等とが交互に積層された構造を有する。正負両極の電極には、それぞれ引き出し電極（導出端子）が接続されている。引き出し電極は、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属箔で構成される。

【0043】

外装体は、例えばアルミニウム等の金属層の両面に、熱接着性樹脂層としてのポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂層や耐熱性のポリエステル樹脂層が積層されたラミネートフィルムから構成されている。外装体は、予め2枚のラミネートフィルムをそれらの3辺の端面の熱接着性樹脂層相互を熱接着してシール部を形成し、1辺が開口した袋状に形成される。あるいは、一枚のラミネートフィルムを折り返して両辺の端面を熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

【0044】

金属-樹脂間接着剤としては、例えばカルボン酸等の酸変性ポリエチレン、酸変性ポリプロピレン、エポキシ樹脂、変性イソシアネート等を例示できる。金属-樹脂間接着剤は、金属とポリオレフィン樹脂との間に介在してこれらの密着性を良好にするためのものであるから、引き出し電極のシール部を覆う程度の大きさで十分である。

【0045】

本発明のリチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極、負極及び高分子固体電解質等の電解質から構成され、積層型電池や角型電池等に適用される。

【0046】

また、高分子固体電解質等の電解質と組み合わせる電極は、リチウム二次電池の電極として公知のものの中から適宜選択して使用すればよく、好ましくは電極活物質とゲル電解質、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0047】

正極、負極活物質は上記の通りである。

【0048】

電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0049】

電極組成は、正極では、質量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質＝ $30\sim90:3\sim10:10\sim70$ の範囲が好ましく、負極では、質量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質＝ $30\sim90:0\sim10:10\sim70$ の範囲が好ましい。ゲル電解質は、特に限定されず、通常用いられているものを用いればよい。また、ゲル電解質を含まない電極も好適に用いられる。この場合、バインダとしてはフッ素樹脂、フッ素ゴム等を用いることができ、バインダの量は $3\sim30$ 質量％程度とする。

【0050】

電極の製造は、まず、活物質と必要に応じて導電助剤を、ゲル電解質溶液またはバインダ溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0051】

そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

(8)

【0052】

集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は金属箔、金属メッシュなどが、通常、使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

【0053】

そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0054】

このような正極、電解質、負極をこの順に積層し、圧着して電池素体とする。

【0055】

高分子膜に含浸させる電解液は一般に電解質塩と溶媒よりなる。電解質塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等のリチウム塩が適用できる。

【0056】

電解液の溶媒としては、前述の高分子固体電解質、電解質塩との相溶性が良好なものであれば特に制限はされないが、リチウム電池等では高い動作電圧でも分解の起こらない極性有機溶媒、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、1, 3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等の環式エーテル、 γ -ブチロラクトン等のラクトン、スルホラン等が好適に用いられる。3-メチルスルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、エチルジグリム等を用いてもよい。

【0057】

本発明では特に EC+DEC、EC+PC 等が好ましい。また、上記岩塩型の複合酸化物を電解質塩に用いる場合には、EC 等の環状カーボネートを用いることが好ましい。環状カーボネートを用いることで、高い電池特性と、膨れの抑制とを実現することができる。

【0058】

溶媒と電解質塩とで電解液を構成すると考えた場合の電解質塩の濃度は、好ましくは $0.3 \sim 5 \text{ mol/l}$ である。通常、 1 mol/l 辺りで最も高いイオン伝導性を示す。

【0059】

このような電解液に微多孔性の高分子膜を浸漬すると、高分子膜が電解液を吸収してゲル化し、高分子固体電解質となる。

【0060】

高分子固体電解質の組成を共重合体/電解液で示した場合、膜の強度、イオン伝導度の点から、電解液の比率は $40 \sim 90$ 質量% が好ましい。

【0061】

電解質に用いる高分子膜は、例えば、PEO (ポリエチレンオキシド) 系、PAN (ポリアクリロニトリル) 系、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) 系等の高分子微多孔膜を用いることができる。

【0062】

このような高分子膜は、その構成材料がポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類の一種又は二種以上 (二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物などがある)、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル類、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類などである。シートの形態は JIS-P8117 に規定する方法で測定した通気度が $5 \sim 2000 \text{ 秒/100 cc}$ 程度、厚さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布などがある。

【0063】

(9)

本発明の電解質は、ゲル型高分子を用いてもよい。例えば、

- (1) ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド等のポリアルキレンオキシド、
- (2) エチレンオキシドとアクリレートの共重合体、
- (3) エチレンオキシドとグリシルエーテルの共重合体、
- (4) エチレンオキシドとグリシルエーテルとアリルグリシルエーテルとの共重合体、
- (5) ポリアクリレート
- (6) ポリアクリロニトリル (PAN)
- (7) ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム等のフッ素系高分子等が挙げられる。

【0064】

ゲル高分子は電解液と混ぜてもよく、また高分子膜であるセパレータや電極に塗布をしてもよい。さらに、開始剤を入れることにより、紫外線、EB、熱等でゲル高分子を架橋させてもよい。

【0065】

本発明のリチウム二次電池は、上記のような電極や、必要により特定の電解液を用いて形成されるものであればよく、それ以外の構造は特に限定されない。例えば、図1に示すように、集電部材24と活物質含有層22とから構成されるアノード2、同様に集電部材34と活物質含有層32とから構成されるカソード3、およびセパレータを兼ねる電解質層4からなる単位セル102を複数積層し、これを所定のケース9内に密閉した状態で保持させ、パッケージ化したモジュール100の構成を有していてもよい。なお、アノード2、カソード3は、集電部材24、34と活物質含有層22、32との間に接着層を有していてもよい。

【0066】

さらに、この場合、各単位セルを並列に接続してもよく、直列に接続してもよい。また、例えば、このモジュール100を更に直列又は並列に複数電氣的に接続させた電池ユニットを構成してもよい。この電池ユニットとしては、例えば、1つのモジュール100のカソード端子と別のモジュール100のアノード端子とが金属片により電氣的に接続されることで、直列接続の電池ユニットを構成することができる。

【0067】

さらに、上述のモジュール100や電池ユニットを構成する場合、必要に応じて、既存の電池に備えられているものと同様の保護回路 (図示せず) やPTC (図示せず) を更に設けてもよい。

【0068】

【実施例】

【実施例1】

(1) 電極と固体電解質の作製

正極については、市販のLiCoO₂と、導電助剤のカーボンブラックと、結着剤のフッ素系樹脂を混合し、極性溶媒を用いてスラリーを調製した。これを、集電体のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延し正極とした。

【0069】

負極については、市販のMCF (メソフェーズカーボンファイバー) と黒鉛、導電助剤のカーボンブラックと、結着剤のフッ素系樹脂を混合し、極性溶媒を用いてスラリーを調製した。これを、集電体の銅箔に塗布し、乾燥後圧延し負極とした。

【0070】

固体電解質については、二酸化珪素とフッ素系樹脂とを混合し、極性溶媒と多孔化剤の非溶媒を用いてスラリーを調製した。これをポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、乾燥後剥離し固体電解質とした。

(10)

【0071】

(2) 電池の作製

上記で作製した電極と固体電解質を熱圧着し、熱溶着性の樹脂をコーティングした集電リード端子を集電端子部に溶接後、アルミラミネート外装体に収容すると共に電解液を含浸し、ヒートシールにより密封し、薄型電池サンプルを得た。なお電解液には、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝4：6（体積比）である混合溶媒にLiPF₆を1Mの濃度で溶解したものをを用いた。

【0072】

なお、負極活物質の担持量を調整して表1に示すような α/β の値となるサンプルを作製した。

【0073】

作製した各サンプル電池を、4.20Vと4.25Vで定電流、定電圧充電（0.2C相当電流）を行い、その後90℃の高温槽中で6時間保存した。このときの時間経過に伴う薄型電池の膨れ量と、室温に取り出し1時間冷却した後の膨れ量を、表1に示す。なお、膨れ量は大きさ35×62mm、厚さ4.0mmの電池本体の厚み増加分として示した。

【0074】

【表1】

サンプル	α	β	充電電圧 (V)	膨れ量 (mm)			冷却後
				2 時間後	4 時間後	6 時間後	
1	2.4	6.8	4.20	0.06	0.07	0.09	0.06
2	2.2	6.3	4.20	0.06	0.07	0.08	0.06
3	2.1	6.0	4.20	0.07	0.08	0.10	0.06
4*	1.8*	5.2*	4.20	0.07	0.09	0.15	0.07
5*	2.0	5.7	4.20	0.07	0.09	0.10	0.07
6	2.0	6.0	4.20	0.07	0.08	0.10	0.07
1	2.4	6.8	4.25	0.06	0.08	0.09	0.06
2	2.2	6.3	4.25	0.07	0.09	0.10	0.07
3	2.1	6.0	4.25	0.07	0.09	0.12	0.07
4*	1.8*	5.2*	4.25	0.09	0.13	0.23	0.09
5*	2.0	5.7*	4.25	0.07	0.09	0.10	0.07

* は範囲外、好ましい範囲外を表す。

【0075】

さらに、上記各電池を4.20Vで定電流定電圧充電（0.2C相当電流）を行い、その後70℃、90%の高温加湿槽中で保存した。このときの時間経過に伴う薄型電池を、室温に取り出し1時間冷却した後の膨れ量を、表2に示す。

【0076】

【表2】

(11)

サンプル	α	β	充電電圧 (V)	膨れ量		(mm)
				70 時間後	130 時間後	220 時間後
2	2.2	6.3	4.20	0.03	0.04	0.08
3	2.1	6.0	4.20	0.03	0.05	0.10
4*	1.8*	5.2*	4.20	0.03	0.25	0.50

* は範囲外、好ましい範囲外を表す。

【0077】

表1、表2に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、 β が本発明で限定する範囲内にあるサンプルでは、90℃保存、70℃、90%保存の両条件共に、膨れ量が小さくなっており、電池の膨れが抑制された薄型電池を可能とすることがわかる。

【0078】

〔実施例2〕

(1) 電極と固体電解質の作製

正極の作製には、正極活物質として



において、 $x=1$ 、 $y=1/3$ 、 $z=1/3$ 、 $w=2$ とした複合金属酸化物（90重量部）を用い、導電助剤としてカーボンブラック（6重量部）、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（4重量部）を用いた。これらを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として分散させ、スラリーとした。得られたスラリーを集電体であるアルミニウム箔上に塗布して乾燥し、圧延を行い、正極とした。なお、このときの複合金属酸化物の結晶構造は岩塩型であった。このときの複合金属酸化物のBET比表面積は、 $0.55\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は $12\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0079】

負極の作製には、負極活物質として人造黒鉛（92重量部）を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン：PVDF（8重量部）を用いた。これらを混合して、N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として分散させ、スラリーとした。このスラリーをドクターブレード法によって集電体である電解銅箔に塗布し、110℃で乾燥し、乾燥後に圧延を行い、これを負極として用いた。

【0080】

(2) 電池の作製

電解液は、体積比でEC/DEC=3/7とした混合溶液を溶媒とし、 LiPF_6 を 1 mol dm^{-3} の割合で溶質とした非水電解液を用いた。

【0081】

電池は、前記正極と負極をセパレータを介して積層し、セル化し、厚さ0.2mmのアルミラミネートフィルム外装体内に収納した後、電解液を注液して完成した。なお、外装体は所謂深絞り型の形状に成形したものをを用いた。

【0082】

実施例1と同様に、負極活物質の担持量を調整して表3に示すような α/β の値となるサンプルを作製した。

【0083】

作製した各サンプル電池を、実施例1と同様にして4.20Vと4.25Vで定電流、定電圧充電（0.2C相当電流）を行い、その後90℃の高温槽中で保存した。このときの4時間経過に伴う薄型電池の膨れ量を、表3に示す。

【0084】

【表3】

(12)

サンプル	α	β	充電電圧 (V)	膨れ量(mm) 4時間後
11*	1.9*	5.4*	4.25	0.15
12	1.9*	5.8	4.20	0.09
13	1.9	6.0	4.20	0.08
14	2.3	6.8	4.20	0.10
15*	2.4	7.0*	4.20	0.20

* は範囲外、好ましい範囲外を表す。

【0085】

表3に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、 β が本発明で限定する範囲内にあるサンプルでは、90℃保存における膨れ量が小さくなっており、この系でも電池の膨れが抑制された薄型電池を可能とすることがわかる。

【0086】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、アルミ箔等の金属ラミネートフィルムを外装材料として用いたリチウム二次電池において、電池内部からのガス発生に起因する膨れを抑制することの可能なリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

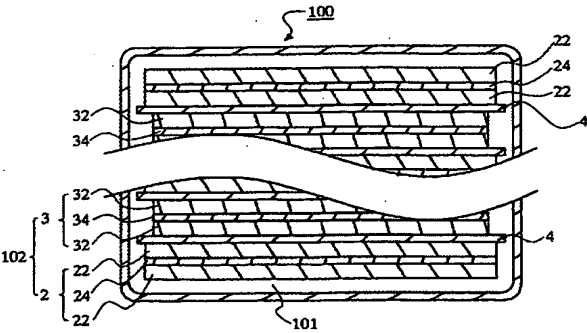
【図1】本発明のリチウム二次電池の基本構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 2 アノード (22+24)
- 3 カソード (32+34)
- 4 電解質層
- 9 ケース
- 22、32 活物質含有層
- 24、34 集電部材
- 100 モジュール
- 102 単位セル

(13)

【図1】



(14)

フロントページの続き

Fターム(参考)	5H029	AJ04	AJ05	AJ12	AK03	AL06	AL07	AM00	AM03	AM05	AM07
		AM16	BJ04	DJ02	DJ15	DJ16	DJ17	HJ01	HJ02	HJ13	HJ19
	5H050	AA07	AA09	AA15	BA17	CA07	CA08	CB07	CB08	FA16	FA17
		FA19	HA01	HA02	HA13	HA19					